

läßt sich das Sulfmethyl-chinon auch unter Verlust der Sulfmethylgruppe in gut bekannte Derivate des  $\beta$ -Naphthochinons bzw. des  $\alpha$ -Naphthochinons überführen. So entsteht bei der Einwirkung von Anilin in kalter, alkoholischer Lösung das  $\beta$ -Naphthochinonmonanilid vom Schmp. 250°. Läßt man dagegen das Anilin in der Wärme in Eisessiglösung einwirken, so entsteht Naphthochinondianilid vom Schmp. 191°, das ein Derivat des  $\alpha$ -Naphthochinons ist. Leitet man Chlor in das in Eisessig suspendierte Sulfmethylchinon, so scheidet sich nach dem Abkühlen das Dichlor- $\beta$ -naphthochinon ab, das aus Eisessig in dicken, hellroten Blättern vom Schmp. 185° erhalten wird. Die Einwirkung von Alkalien auf das Sulfmethylchinon führt zu dem bei 190° schmelzenden 2-Oxy-1.4-naphthochinon; die Sulfmethylgruppe wird dabei hydrolytisch als Methylmercaptan abgespalten, und das unbeständige 4-Oxy-1.2-naphthochinon lagert sich in das beständige 1.4-Naphthochinonderivat um. Als Orthodiketoverbindung reagiert das 4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon mit *o*-Phenylendiamin unter Entstehung eines unsymmetrischen Naphthophenazinderivates.

4-Sulfmethyl-[naphtho-1.2-phenazin]. 0.5 g Sulfmethyl-naphthochinon erwärmt man kurze Zeit mit 1 g Phenylendiamin in Eisessiglösung, läßt erkalten und krystallisiert zur Reinigung aus absolutem Alkohol um. Rein gelbe, starkglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 170°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin, Eisessig und Alkohol. Die Lösungen zeigen eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Azin mit dunkelgrüner Farbe auf. Verdünnt man mit Wasser, so fällt ein rotbraun gefärbtes schwefelsaures Salz aus, das gegen Wasser beständig ist. Durch Alkalien wird es in das Azin zurückverwandelt.

0.1663 g Sbst.: 0.1434 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 11.61. Gef. S 11.81.

### 85. B. Mylo: Über den Dichlor-aldehyd und die Bildung von Vinyl-acetaten aus den Brom-acetaldehyden.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Im Zusammenhange mit Versuchen zur Darstellung des Weinsäuredialdehyds, über dessen Synthese A. Wohl und B. Mylo<sup>1)</sup> jüngst berichten konnten, wurden auch einige Beobachtungen an halogenierten Aldehyden gemacht, die im Folgenden kurz mitgeteilt seien.

<sup>1)</sup> B. 45, 322 [1912].

Bekanntlich sind ungesättigte Alkohole von der Zusammensetzung  $R.CH:CH(OH)$ , die desmotropen Enolformen der Aldehyde, nur in einigen seltenen Fällen als solche beständig; dagegen sind Derivate, namentlich Äther, in ziemlicher Zahl dargestellt worden. Ester solcher Alkohole konnten bis vor einiger Zeit noch nicht erhalten werden. Erst F. W. Semmler<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß aromatische, Terpen- und die höheren Fettaldehyde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat in die Acetate ihrer Enolformen überführbar sind. Nach A. Wohl und E. Berthold<sup>2)</sup> kann als Katalysator auch konzentrierte Schwefelsäure benutzt werden, die aber nur in der Hitze die Bildung von Enol-acetaten veranlaßt, während bei niedriger Temperatur Aldehyd-diacetate<sup>3)</sup> entstehen. Allem Anschein nach ist die Darstellung der Enol-acetate, die sich von den einfachsten Fettaldehyden ableiten, auch nach der Vorschrift Semmlers mit Schwierigkeiten verknüpft. Diese kleine Lücke wird sich voraussichtlich durch eine Methode ausfüllen lassen, die sich auf eine am Di- und Tribrom-acetaldehyd gemachte Beobachtung stützt. Beide vermögen, wie dies auch schon von anderen Aldehyden bekannt ist, Acetylchlorid resp. -bromid zu addieren unter Bildung von Verbindungen der Form  $CHBr_2.CHBr(O.CO.CH_3)$  resp.  $CBr_3.CHBr(O.CO.CH_3)$ <sup>4)</sup>, die, wie sich gezeigt hat, bei Behandlung mit fein vertheiltem Kupfer intramolekular Halogen abspalten und in die Vinylacetate  $CHBr:CH(O.CO.CH_3)$  und  $CBr_2:CH(O.CO.CH_3)$ <sup>5)</sup> übergeben. Hiermit scheint ein Fingerzeig gegeben, wie man von  $\alpha$ -halogenierten Aldehyden zu den entsprechenden Vinylacetaten gelangen kann.

Schon Pinner<sup>6)</sup> hat versucht, Halogenaldehyde, wie das Bromal, Chloral und den Dichloraldehyd mit Formaldehyd zu kondensieren. Hierbei entstanden aber Verbindungen, sog. Trioxine, denen gemäß ihren Eigenschaften eine Struktur zuerteilt werden mußte, wie sie

<sup>1)</sup> B. 42, 584, 962, 1161 und 2014 [1909]; 44, 991 [1911].

<sup>2)</sup> B. 43, 2184 [1910].

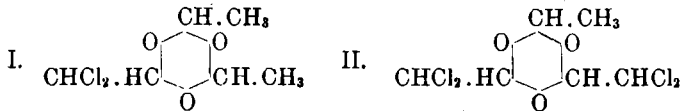
<sup>3)</sup> A. Wohl und R. Maag, B. 43, 3291 [1909]; J. J. Blanksma, C. 1909, II, 1219; R. Wegscheider und E. Späth, M. 30, 825; vergl. auch dazu die in dieser Arbeit auf S. 830 angegebene Literatur.

<sup>4)</sup> E. Gabutti, G. 30, II, 191 (C. 1910, II, 811).

<sup>5)</sup> Voraussichtlich wird in entsprechender Weise aus Monobromacetaldehyd das einfache Vinylacetat  $CH_2:CH(O.CO.CH_3)$  erhalten werden können; von der Darstellung dieser Verbindung wurde aber vorerst noch abgesehen, da die Gewinnung ganz reinen Monobromaldehyds größere Schwierigkeiten bot, als aus den Angaben der Literatur hervorgeht.

<sup>6)</sup> B. 31, 1926 [1898]; 33, 1432 [1899].

heute allgemein für den Paracetaldehyd angenommen wird. Bei eigenen ähnlichen Versuchen, die auf eine aldolartige Verknüpfung von Dichloraldehyd und Acetaldehyd mit Hilfe von Zinkchlorid abzielten, konnten ebenfalls keine Kondensations-, sondern nur Polymerisations-Produkte isoliert werden, und zwar ein Polymeres aus zwei Molekülen Acetaldehyd und 1 Mol. Dichloraldehyd und ein anderes aus 2 Mol. Dichloraldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd; nach der Bezeichnungsweise Pinners wären sie als Dichlor- und Bisdichlor-trimethyl-trioxin zu formulieren.



Bei solchen Polymerisationsprodukten dürften wegen der Verschiedenartigkeit der an den Ringkohlenstoffatomen haftenden Reste die Bedingungen für die Existenz stereoisomerer Formen vielleicht günstigere sein. Doch konnten im vorliegenden Falle keine Anzeichen für das Auftreten derartiger Isomerer konstatiert werden. Die einzige, etwas bestimmtere Beobachtung, die in dieser Richtung überhaupt vorliegt, rührt von A. Franke<sup>1)</sup> her, der beim Bromieren von Parapropionaldehyd zwei Parabrompropionaldehyde von gleicher Zusammensetzung und Molekulargröße erhielt, die sich auch nicht durch die Stellung der Bromatome zur Aldehydgruppe zu unterscheiden schienen, da beide Polymere beim pyrogenen Zerfall denselben Brompropionaldehyd lieferten.

#### Darstellung von Dibromacetaldehyd.

Der zu den beiden folgenden Versuchen verwendete Dibromacetaldehyd wurde nach der Vorschrift von Pinner<sup>2)</sup> durch Bromieren von Paraldehyd gewonnen. Vorteilhafterweise wird aber der als Verdünnungsmittel dienende Essigester durch Chloroform ersetzt. Zwar sind die Ausbeuten auch nach der abgeänderten Darstellungsweise nicht viel besser, aber der Aldehyd ist immerhin ziemlich leicht rein zu erhalten, während die bei Innehaltung der Pinnerschen Vorschrift unvermeidlichen Bromierungsprodukte des Essigesters die Gewinnung reinen Dibromaldehyds unnötig erschweren.

22 g Paraldehyd ( $\frac{1}{2}$  Mol.) werden mit 20 ccm Chloroform verdünnt und zunächst unter Kühlung, so daß die Temperatur nicht über Handwärme steigt, im Laufe von 2 Stunden mit 160 g Brom (1 Mol.) versetzt. Wenn ca.  $\frac{2}{3}$  des Broms zugegeben sind, tritt Entfärbung nur noch langsam ein. Die Bro-

<sup>1)</sup> A. 351, 421.

<sup>2)</sup> A. 179, 67.

mierung wird deshalb unter gleichzeitigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 60–80° zu Ende geführt. Die durchsichtige, rötlichbraune Flüssigkeit ergibt bei mehrmaligem, sorgfältigem Ausdestillieren mit Hilfe einer Marckwaldschen 6-Kugel-Kolonne 33 g Dibrom-aldehyd (maximal) vom Sdp. 137–138.5°. Der Siedepunkt reinen Dibromaldehyds (Reinheit durch Analyse kontrolliert) wurde unter 772 mm zu 138° gefunden, während er nach Pinner bei 142° liegt.

[ $\beta$ -Brom-vinyl]-acetat,  $\text{CHBr:CH(O.CO.CH}_3\text{)}$ .

In das Gemisch von 15.1 g Dibrom-aldehyd ( $\frac{2}{10}$  Mol.) und 48 g Acetylbromid (ca.  $5 \times \frac{3}{10}$  Mol.) werden unter Kühlung mit Wasser allmählich 15 g (ca.  $\frac{2}{10}$  Atome) fein verteiltes Kupfer eingetragen, welches nach der Vorschrift von Gattermann oder aus Kupferwasserstoff<sup>1)</sup> durch Erhitzen in wäßriger Suspension hergestellt worden ist. Nach 16-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemenges zum Sieden wird die organische Substanz vom Kupferbromür mit Hilfe von Äther getrennt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand im Vakuum mit einer 3-Kugelkolonne der Destillation unterworfen. Druck 15.5 mm, Siedepunkt bis 47°. Um Feuchtigkeit vom Destillate fernzuhalten, wird zwischen Vorlage und Wasserstrahlpumpe ein Phosphor-pentoxyd-Rohr geschaltet. Die so erhaltene Fraktion ergibt bei der Destillation unter Atm.-Druck 10.5 g Substanz vom Sdp. 131–146°. Zur Entfernung noch anhaftenden Acetylbromids wird das Produkt unter Kühlung mit Eis mit Sodalösung ganz kurze Zeit durchgeschüttelt, dann in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation resultieren, außer einem geringen Vorlauf, 3.2 g [ $\beta$ -Brom-vinyl]-acetat vom Sdp. 146–149°.

0.1599 g Sbst.: 0.1727 g  $\text{CO}_2$ , 0.0541 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2203 g Sbst.: 0.2513 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. C 29.09, H 3.03, Br 48.48.

Gef. » 29.46, » 3.78, » 48.54.

Das Bromvinyl-acetat besitzt stechenden, esterartigen Geruch und greift die Augen heftig an; es entfärbt momentan Kaliumpermanganat und ebenso Bromwasser. Die Verbindung hat nicht die Eigenschaften, die in der Literatur von Sabanejeff<sup>2)</sup> für das Bromvinylacetat angegeben sind. Dieser erhielt durch mehrtägiges Erhitzen von Acetyldibromid und Kaliumacetat einen Körper der

<sup>1)</sup> Namentlich das aus Kupferwasserstoff bereitete Kupfer hat sich als recht brauchbar für die Abspaltung von Halogen aus organischen Verbindungen erwiesen und dürfte in manchen Fällen gegenüber der Kupferbronze den Vorzug verdienen.

<sup>2)</sup> A. 216, 272.

Zusammensetzung  $C_4H_5O_2Br$ , der von ihm als Bromvinylacetat angesprochen wurde. Da aber eine Reinigung der Substanz durch Destillation wegen der beim Erhitzen eintretenden Zersetzung nicht ausgeführt werden konnte, so hat Sabanejeff im besten Falle nur ein stark verunreinigtes Bromvinyl-acetat in Händen gehabt.

[ $\alpha,\beta,\beta$ -Tribrom-äthyl]-acetat,  $CHBr_2 \cdot CHBr \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .

Diese Substanz ist das Zwischenprodukt bei der Bildung des Bromvinylacetats aus Dibromaldehyd und Acetylbromid und entsteht durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten in molekularem Mengenverhältnis. Nur bei Verarbeitung ganz reinen Dibromaldehyds und frisch destillierten Acetylbromids gelingt die Abscheidung der Additionsverbindung in analysenreiner Form. Sdp. 114—117° (15.5 mm). Dickflüssiges Öl von stechendem, esterartigem Geruch, unlöslich in Wasser, raucht an der Luft und trübt sich in kurzer Zeit von der Oberfläche aus, wenn nicht für vollkommenen Ausschluß von Feuchtigkeit gesorgt wird. Das Präparat ist deshalb nur in Gefäßen mit eingeschlifftem Stopfen haltbar.

0.1209 g Sbst.: 0.2133 g AgBr. — 0.4134 g Sbst.: 0.2272 g  $CO_2$ , 0.0710 g  $H_2O$ .

$C_4H_5O_2Br_3$ . Ber. C 14.77, H 1.54, Br 73.85.

Gef. » 14.99, » 1.92, » 75.01.

Die etwas erhebliche Abweichung der Analysenzahlen ist sehr wahrscheinlich durch die Zersetzlichkeit der Verbindung bedingt.

[ $\beta,\beta$ -Dibrom-vinyl]-acetat,  $CBBr_2:CH(O \cdot CO \cdot CH_3)$ .

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist darauf zu achten, daß nur ganz reine Ausgangsmaterialien verwendet werden, da anderenfalls die Isolierung analysenreiner Substanz Schwierigkeiten bereitet. 100 g Bromal (Kahlbaum) und 44 g frisch destilliertes Acetylbromid (1:1 Mol.) werden zunächst unter Feuchtigkeitsausschluß ca. 7 Stunden im Ölbad auf 130° erbitzt, um die Bildung des Zwischenprodukts  $CBBr_2 \cdot CHBr(O \cdot CO \cdot CH_3)$ <sup>1)</sup> möglichst zu fördern. Nach dem Verdünnen mit weiteren 44 g Acetylbromid werden im Laufe einer Stunde 70 g fein verteiltes Kupfer aus Kupferwasserstoff in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Temperatur nicht über Handwärme steigen darf. Nach mehrstündigem Stehen und 1½-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 160° ist das gesamte Kupfer umgesetzt. Organische Substanz und Halogenkupfer werden durch trocknen Äther von

<sup>1)</sup> s. E. Gabutti, G. 30, II, 191 (C. 1900, II, 811).

einander getrennt. Bei einmaliger Destillation im Vakuum mit Hilfe einer 6-Kugel-Kolonne lassen sich zunächst 75 g noch nicht ganz reinen Dibromvinylacetats vom Sdp. 65—73° (7—8 mm) isolieren, die bei erneuter Destillation 67 g der reinen Verbindung vom Sdp. 70—71.5° (7 mm) ergeben. Die Ausbeute entspricht 77 % der Theorie.

0.2862 g Subst.: 0.2844 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 19.67, H 1.64.

Gef. » 20.08, » 1.81.

Die Substanz besitzt esterartigen, heftig zu Tränen reizenden Geruch. Sie entfärbt Permanganat in wäßrig-alkoholischer Lösung sofort, dagegen nicht Bromwasser, was wohl auf die Unbeständigkeit des sehr bromreichen Additionsproduktes CBr<sub>3</sub>.CHBr(O.CO.CH<sub>3</sub>) zurückzuführen ist.

Dichlor- und Bisdichlor-trimethyl-trioxin (Formel I und II).

11.4 g Dichloraldehyd und 4.5 g Acetaldehyd (1:1 Mol.) werden mit einander vermischt, wobei unter schwacher Erwärmung sofort mäßige Gelbfärbung eintritt. Auf Zugabe von 0.1 ccm einer Zinkchloridlösung, die auf 100 ccm Wasser 150 g Zinkchlorid gelöst enthält, wird die Flüssigkeit in kurzer Zeit tiefdunkelbraun. Nach 4 1/2-stündigem Stehen wird mit Äther verdünnt, die Lösung zur Entfernung des Zinkchlorids mit Wasser durchgeschüttelt, dann mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum der Destillation unterworfen. Da die übergehenden Produkte erstarren, wird vorteilhafterweise ein Destillierkolben mit Säbelansatz verwendet. Durch sorgfältiges Ausdestillieren lassen sich 2.9 g des Dichlor-trimethyl-trioxins vom Sdp. 81—84° (7—8 mm) und 2.5 g des Bisdichlor-trimethyl-trioxins vom Sdp. 132—134.5° (7—8 mm) isolieren. Beide Körper erstarren auf Anreiben kristallinisch, wobei beträchtliche Erwärmung zu beobachten ist. Durch Umkristallisieren aus leicht siedendem Petroläther werden beide Körper in leidlich analysenreinem Zustande erhalten.

#### Dichlor-trimethyl-trioxin.

0.2269 g Subst.: 0.2976 g CO<sub>2</sub>, 0.1172 g H<sub>2</sub>O. — 0.1470 g Subst.: 0.2112 g AgCl. — 0.1823 g Subst. in 8.73 g Benzol: 0.585° Gefrierpunktniedrigung.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 201. Gef. 178.

Ber. C 35.82, H 4.98, Cl 35.32.

Gef. » 35.77, » 5.74, » 35.52.

Die Substanz kristallisiert in schön ausgebildeten Prismen und besitzt intensiven, ein wenig an Paracetaldehyd erinnernden Geruch. Schmp. 73—74.5°.

## Bis-dichlor-trimethyl-trioxin.

0.2051 g Sbst.: 0.2033 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O. — 0.1419 g Sbst.: 0.3033 g AgCl. — 0.1702 g Sbst. in 8.72 g Benzol: 0.414° Gefrierpunktserniedrigung.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 270. Gef. 286.

Ber. C 26.67, H 2.96, Cl 53.33.

Gef. » 27.04, » 3.23, » 52.85.

Die Substanz krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 53—54.5° schmelzen. Sie besitzt einen ähnlichen, aber nicht so intensiven Geruch wie das Dichlortrimethyltrioxin. Dieses schmilzt höher, siedet aber niedriger als der Tetrachlorkörper.

### 86. Sven Odén: Zur Kenntnis der Humussäure des Sphagnum-Torfes.

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Unter den Humussubstanzen sind sowohl neutrale als auch saure Substanzen, wie Humussäure, zu unterscheiden.

Die Resultate verschiedener Forscher, wie Spengel<sup>1)</sup>, Berzelius<sup>2)</sup>, Hermann<sup>3)</sup>, Detmer<sup>4)</sup>, Berthelot und André<sup>5)</sup> u. a., über die Humussäuren sind bezüglich Zusammensetzung und Eigenschaften oft verschieden. Eine Ursache hierfür dürfte im Vorkommen kolloider Stoffe verschiedener Natur zu suchen sein, welche die Trennung einzelner Präparate erschweren, und die oft in größeren Mengen den zu analysierenden Substanzen als Verunreinigungen anhaften.

Spätere Forscher, wie Baumann und Gully<sup>6)</sup>, haben nur die kolloide Natur der Humusstoffe hervorgehoben und die Existenz von Humussäuren bestritten, ohne indessen die ausschließlich kolloide Natur der im Humus vorkommenden organischen Stoffe bewiesen zu haben.

Gegen Baumann und Gullys Verneinung der Existenz der Humussäuren wurden von R. Albert<sup>7)</sup> und von A. Rindell<sup>8)</sup> mehrere

<sup>1)</sup> Kastners Archiv f. d. ges. Naturlehre 8, 145—220 (Nürnberg 1826).

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. (Dresden und Leipzig 1839), Bd. 8, S. 12 u. ff., 384—429 und an mehreren anderen Stellen.

<sup>3)</sup> J. pr. [1] 21, 76; 22, 65; 23, 375; 25, 189; 27, 165 [1841—1844].

<sup>4)</sup> L. V. St. 14, 248—300 [1871]. <sup>5)</sup> A. ch. [6] 25, 364—422 [1892].

<sup>6)</sup> Mitteilungen a. d. k. Bayr. Moorkulturanstalt 3, 52—123 [1909]; 4, 31—156 [1910].

<sup>7)</sup> Zeitschr. für prakt. Geologie 17, 528 [1909].

<sup>8)</sup> Intern. Mitteilungen f. Bodenkunde 1, 67 [1911].